

HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA CELULOSA MAGNITUD DEL PROBLEMA, SOLUCIÓN Y EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL DEL PAPEL

Martínez Rendo, Consuelo

Licenciada en Ciencias Biológicas

Preservation Technologies Ibérica, S.L.

Polígono Industrial Erletxe 2, Plataforma F, Nave B3-4.48960 Galdakao, Vizcaya, España

c.martinez@ptisl.es

Palabras clave: Celulosa, hidrólisis ácida, desacidificación en masa, Bookkeeper

RESUMEN

La hidrólisis ácida de la celulosa es uno de los procesos químicos degradativos más graves y extendidos en el papel que conforma las colecciones históricas documentales y bibliográficas datadas entre los años 1840 y 1980. La mayoría de estas colecciones nacieron ácidas y por consiguiente desaparecerán si el proceso hidrolítico no es detenido a tiempo. Dada la extensión y magnitud del problema se requieren soluciones de alcance masivo. Bookkeeper se presentó a comienzos de la década de los 90 del siglo pasado como un proceso de desacidificación en masa capaz de tratar toneladas de libros y documentos cada año eliminando los ácidos del papel y dotándole de una reserva alcalina protectora que alarga su vida útil como mínimo en un ratio de entre tres y cinco veces. Tras más de 20 años de trabajo, Bookkeeper ha sido evaluado por numerosos estudios independientes internacionales que lo avalan como un proceso eficaz y seguro para los materiales tratados, los seres humanos y el medioambiente.

INTRODUCCIÓN

El papel es, esencialmente, una malla tridimensional de fibras de celulosa que le confieren fortaleza y flexibilidad inherentes (Figura 1). La celulosa es un hidrato de carbono que forma las paredes de las células vivas de los vegetales, siendo el principal polímero constituyente de las plantas y los árboles. Además, cada fibra de celulosa está formada por un conjunto de microfibrillas cuya estructura básica son las cadenas poliméricas de unidades de glucosa unidas por un átomo de oxígeno en un enlace conocido como o-

glucosídico (Figura 2). Cada polímero de celulosa puede estar conformado por varios miles de unidades de glucosa.

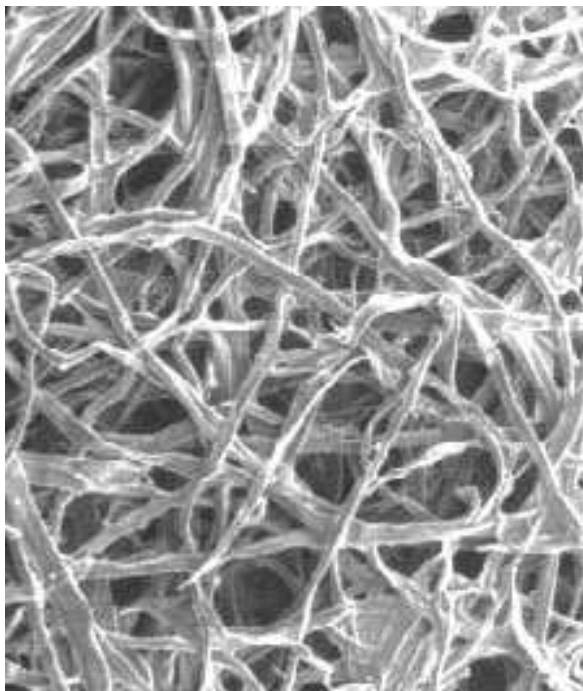


Figura 1: Estructura del papel visto al microscopio

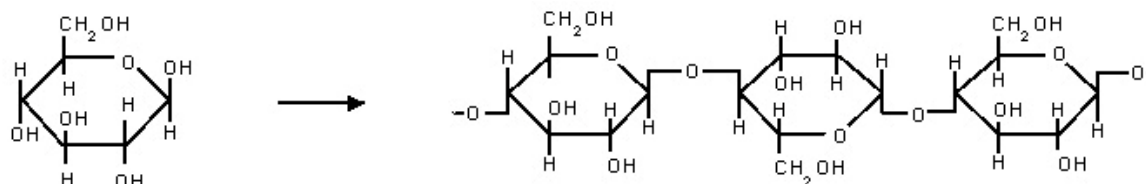


Figura 2: Formación del polímero de celulosa por enlace o-glucosídico.

Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida de la celulosa se encuentra referida en la literatura como la principal causa de la fragilidad y pérdida de resistencia mecánica del papel. La acidez se caracteriza por la presencia de iones hidrógeno, átomos de hidrógeno privados de su único electrón, y se mide mediante el pH definido como el logaritmo de la concentración en iones hidrógeno. Las medidas de pH se escalonan de 0 a 14. Una unidad de pH corresponde a un factor 10 en H^+ . El valor 7 indica la neutralidad, todo valor superior a 7 la alcalinidad y todo valor inferior a 7 la acidez.

Los ácidos se adhieren de manera catalítica sobre la celulosa. Primero se produce una formación rápida de un complejo intermedio entre un ion hidrógeno y un átomo de oxígeno de una cadena glucosídica. A continuación se opera una reacción lenta de ruptura de esa cadena. Por cada enlace roto se forma un grupo hemiacetal reductor y otro grupo no reductor. La degradación hidrolítica en medio ácido es una reacción progresiva que puede ser detenida en cualquier momento. Llevada hasta sus últimas consecuencias, produce glucosa. Pero si la reacción se detiene antes, los residuos sólidos que quedan se llaman hidrocélulosa. Si no se evita, la hidrólisis ácida implica la descomposición total de la

estructura de la celulosa. Nuestro papel sencillamente se convertirá en “polvo”, a menos que medie una reacción química de neutralización de los ácidos, reacción conocida como desacidificación.

Papel ácido

La problemática del papel ácido se presentó a mediados del siglo XIX y se extendió durante la mayor parte del siglo XX.

A comienzos del siglo XIX, ante una demanda cada vez mayor de producción de papel, se sustituye la pasta de trapos por pasta maderera y se abandonan las técnicas artesanales de fabricación por sistemas cada vez más mecanizados. La pasta maderera es obtenida durante este siglo por medios mecánicos, que no consiguen la eliminación de productos madereros muy inestables como la lignina y la pectina que bajo el efecto de la luz producen ácidos. Adicionalmente, se generalizará la incorporación del alumbre con la colofonia como sistema de encolado. Este resinato de aluminio, aunque confiere al papel resistencia al agua y excelente aptitud para la escritura, libera una cantidad muy importante de ácido sulfúrico (Habermans J.B.G.A. 1997).

La mayoría de los papeles fabricados entre 1840 y 1980 son ácidos en su origen y, a no ser que se tomen medidas para evitarlo, están condenados a una vida mucho más corta que sus predecesores artesanales. Desacidificar el papel antes de que se torne frágil y quebradizo alarga considerablemente su vida útil y evita o reduce el coste de posteriores tratamientos de conservación y restauración.

Ante un problema generalizado y masivo de origen industrial se requieren también soluciones masivas e industriales. El elevado volumen existente de colecciones históricas ácidas no puede ser abordado mediante técnicas de conservación artesanales. Como consecuencia de esta certeza nació la desacidificación en masa (Baty J.W. y otros 2010) (Lienardy Anne 1992).

La desacidificación en masa implica un alto nivel de investigación y desarrollo hasta llegar a un proceso de tratamiento capaz de neutralizar los ácidos presentes en toneladas de papel y de proveerle de una reserva alcalina protectora para asegurar su futuro. Todo ello, además, sin desencuadernar ni descoser los libros y documentos y con la máxima seguridad para la amplia variedad de elementos sustentantes y sustentados presentes en los fondos históricos, para los seres humanos y para el medioambiente. Bajo esos parámetros se desarrolló el proceso Bookkeeper durante las dos últimas décadas del siglo XX.

METODOLOGÍA. PROCESO BOOKKEEPER

El proceso Bookkeeper, propiedad de la empresa estadounidense Preservation Technologies, L.P., ha estado disponible como parte del mundo de la conservación del papel desde el año 1994. Ha tratado más de 4 millones de libros y más de 20 millones de documentos. Actualmente, cuenta con plantas de tratamiento en Norteamérica, Europa, Asia y África.

Proceso químico

Es un proceso no acuoso que como tampón alcalino usa partículas microscópicas de óxido de magnesio (MgO) dispersadas en un fluorocarburo inerte. Los materiales se sumergen en la suspensión y las partículas de MgO se depositan en la estructura del papel, el compuesto perfluorado se recupera y se recicla. El óxido de magnesio se convierte en

hidróxido de magnesio con el paso del tiempo. El hidróxido de magnesio neutralizará los ácidos presentes en el papel (Figura 3). El hecho de que la neutralización se efectúe con suavidad y a lo largo del tiempo es importante para asegurar que no se produzcan reacciones químicas violentas que pudieran dañar el papel durante el proceso de neutralización de los ácidos.

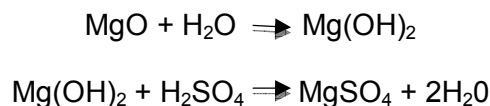


Figura 3: Química de la desacidificación

Logística del proceso

La selección de materiales a tratar es muy sencilla y depende básicamente de las prioridades de las colecciones o de los criterios seguidos por cada institución.

Bookkeeper es seguro ya que no utiliza disolventes, por lo que no hay restricciones de tintas, pigmentos, colas, tapas o encuadernaciones. No daña las fotografías. Es inodoro y no elimina la humedad de los elementos tratados. La fórmula no contiene agua por lo que el papel no se humedece. Los productos químicos empleados y el proceso de tratamiento no son tóxicos ni inflamables, ni suponen algún peligro para los materiales, para los seres humanos ni para el medioambiente.

Los materiales plastificados o muy fuertemente satinados no sufren ningún daño como consecuencia del tratamiento, pero el grado de beneficio para estos materiales es nulo o limitado dependiendo del caso. Pueden incluirse como parte del tratamiento cuando forman parte del conjunto de una obra que debe ser desacidificada.

El líquido fluorado utilizado en el proceso de desacidificación es más pesado que el agua. Como resultado, se deben sujetar los materiales de papel para que no floten. El tratamiento de los volúmenes encuadernados mediante sistemas de desacidificación no acuosa es más eficaz si se colocan separados unos de otros. El tratamiento más uniforme se produce cuando los volúmenes se mantienen en posición abierta (Pauk Sophia 1996).

Los volúmenes encuadernados de tamaño medio se tratan en unidades de tratamiento verticales. Los libros se colocan en un soporte que sujeta firmemente el lomo con una única conexión rápida. Un soporte contiene varios libros y en la cámara de tratamiento se colocan varios soportes (Figuras 4,5 y 6).

Los documentos sueltos y los panfletos pequeños se tratan en una cámara de tratamiento horizontal. El material se coloca en unos sobres perforados de material plástico diseñados especialmente para proteger los documentos y asegurar la uniformidad del tratamiento (Figura 7).

Los volúmenes de gran formato, como los periódicos, se tratan en una cámara horizontal colocando el material también en soportes especialmente diseñados para grandes formatos.

Durante el baño hay un gentil movimiento de mecido de los materiales y el líquido circula suavemente y se filtra en la cámara para asegurar la homogeneidad del tratamiento y para eliminar posibles impurezas.

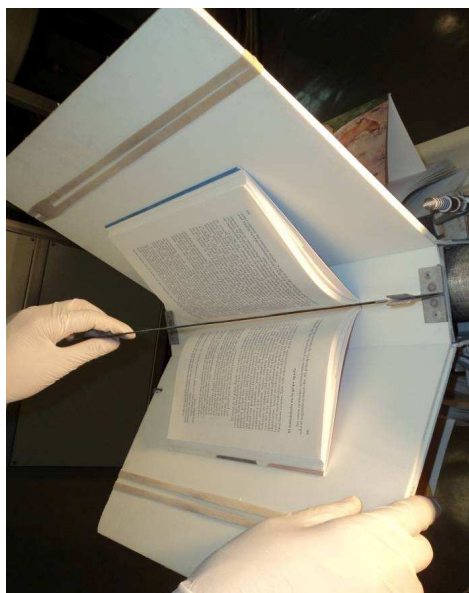


Figura 4: Soportes diseñados para libros de tamaño medio



Figura 5: Tratamiento en cilindro vertical



Figura 6: Cilindros de tratamiento vertical

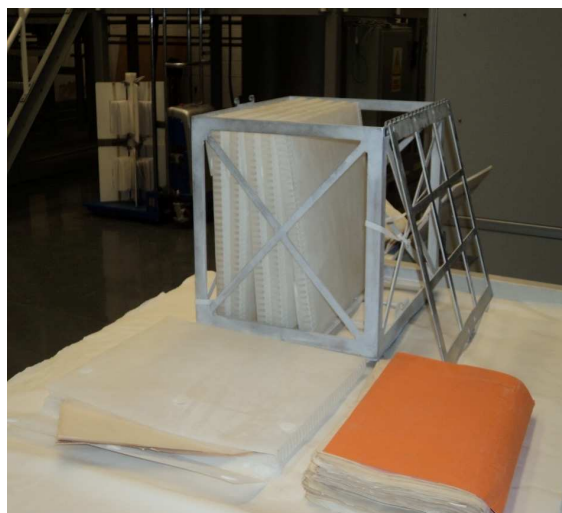


Figura 7: Soportes diseñados para hojas sueltas y panfletos

Los productos químicos utilizados en el tratamiento son tan seguros que el papel pudiera permanecer indefinidamente en el líquido sin ningún riesgo de daño químico, pero un tratamiento eficaz se puede efectuar en tan sólo 15 minutos. No obstante, el tiempo de tratamiento total se puede ajustar de acuerdo con las necesidades para cada caso. Un proceso completo de tratamiento, con baño y recuperación del fluido, puede realizarse en tan solo dos horas quedando los materiales listos para su devolución al fondo de origen.

Tras el tratamiento, el líquido se filtra y bombea a un depósito de almacenamiento. El fluido restante que queda en el papel se evapora al vacío, se condensa, se filtra y una vez recuperado se vuelve a utilizar.

Bookkeeper puede ser aplicado también manualmente por rociado con el mismo nivel de eficacia (Figura 8) (Kidder L. y otros. 1998 AIC).



Figura 8: Sistema para tratamiento manual a pistola

Tras el proceso de tratamiento se procede a la comprobación de la calidad del mismo. Se efectúan ensayos de pH y reserva alcalina sobre papeles testigo introducidos en los lotes de tratamiento que serán destruidos durante los análisis. Los ensayos de control de calidad se hacen según los estándares internacionales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Bookkeeper puede lograr muy buenos resultados incluso en materiales muy ácidos. Los pHs alcanzados oscilan entre 7.5 y 9.5 dependiendo de la tipología de los materiales y su estado de acidez. La reserva alcalina expresada en % de CaCO_3 habitualmente está entre 1 y 2 siendo el promedio mayoritario 1.5. La reserva alcalina puede ajustarse a los requerimientos del cliente mediante el control de la concentración de la suspensión química y el tiempo de inmersión.

Numerosos ensayos de envejecimiento acelerado muestran que la desacidificación con Bookkeeper puede alargar la vida útil del papel en un ratio mínimo de entre tres y cinco veces. Esta extensión puede ser incluso mucho mayor si se interviene antes de que la celulosa esté muy degradada.

Al final de la presente contribución se aportan, como parte de las referencias bibliográficas, algunos de los análisis independientes internacionales realizados durante los últimos 20 años.

El primero y más exhaustivo análisis independiente sobre Bookkeeper fue llevado a cabo por la Biblioteca del Congreso de los Estados Unidos de América a comienzos de los años 90. Fueron evaluadas 2000 hojas de materiales datados entre 1874 y 1990, con 100 tipos de papel distintos, 100 tipos de otros materiales existentes entre los materiales de biblioteca, una variedad de encuadernaciones, adhesivos, cubiertas, colas, colores, etc. La conclusión del estudio fue que Bookkeeper no usa disolventes, no cambia el color del papel y no disuelve las tintas (Congress Library 1994). Estudios posteriores ejecutados por otras instituciones confirman estas conclusiones (Rhys-Lewis J. y otros 2003) (PAPERTREAT 2008).

La gráfica que se presenta a continuación corresponde con un ensayo de **Grado de Polimerización** realizado sobre una muestra de papel ácido con un grado de polimerización al tiempo del tratamiento no muy alto (Figura 9). El ensayo fue realizado a petición de la autora del presente documento en los laboratorios de investigación de la “Escuela del Papel de Tolosa” sita en Guipuzcoa, España. La muestra se dividió en dos lotes. El lote 1 llamado “Control” no fue tratado y fue envejecido en las mismas condiciones que el lote 2 llamado

“Tratada”. El envejecimiento acelerado se hizo en tubos sellados durante 5 días a 100°C según la norma ISO 5630-5. El resultado evidencia que la muestra tratada y envejecida tuvo un porcentaje de retención de sus propiedades al menos 3 veces mayor que la muestra no tratada del mismo papel.

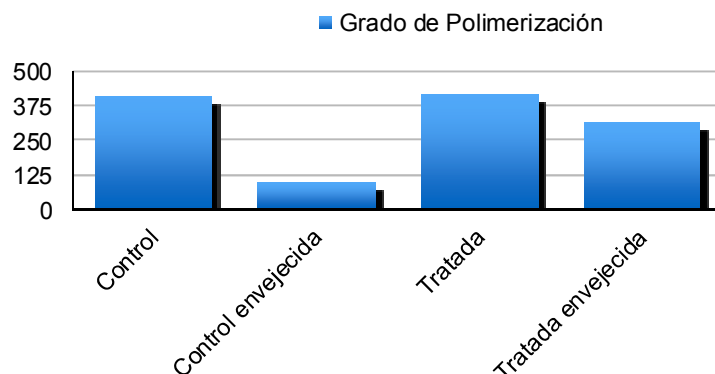
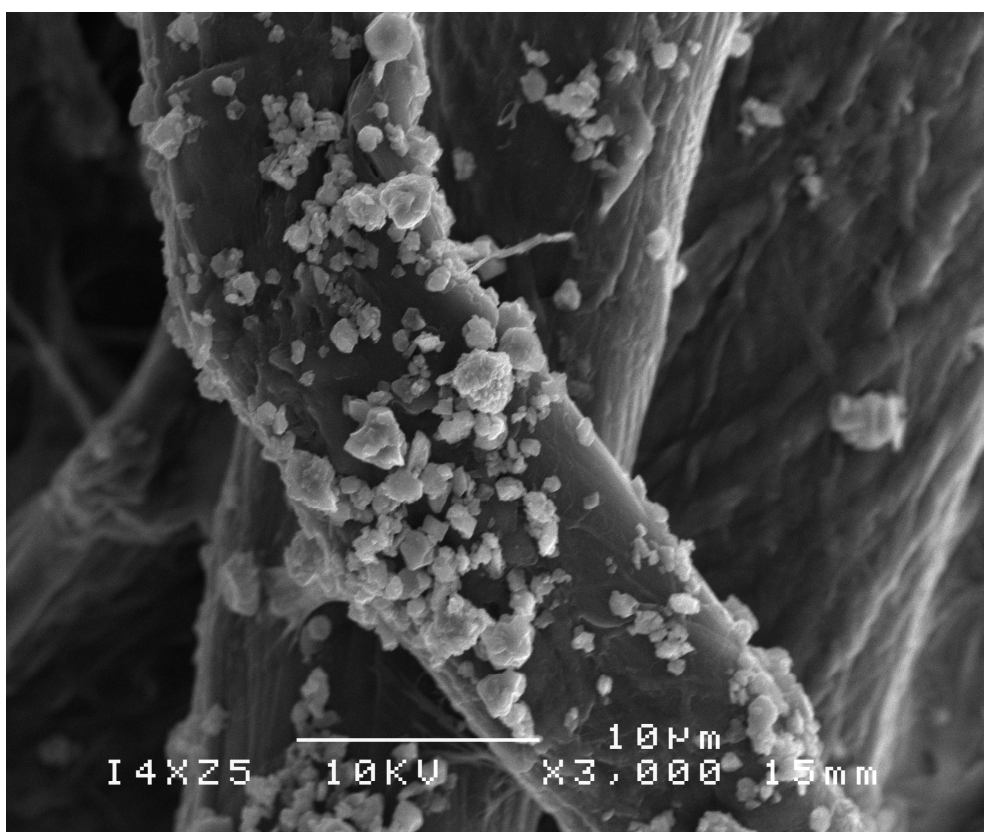
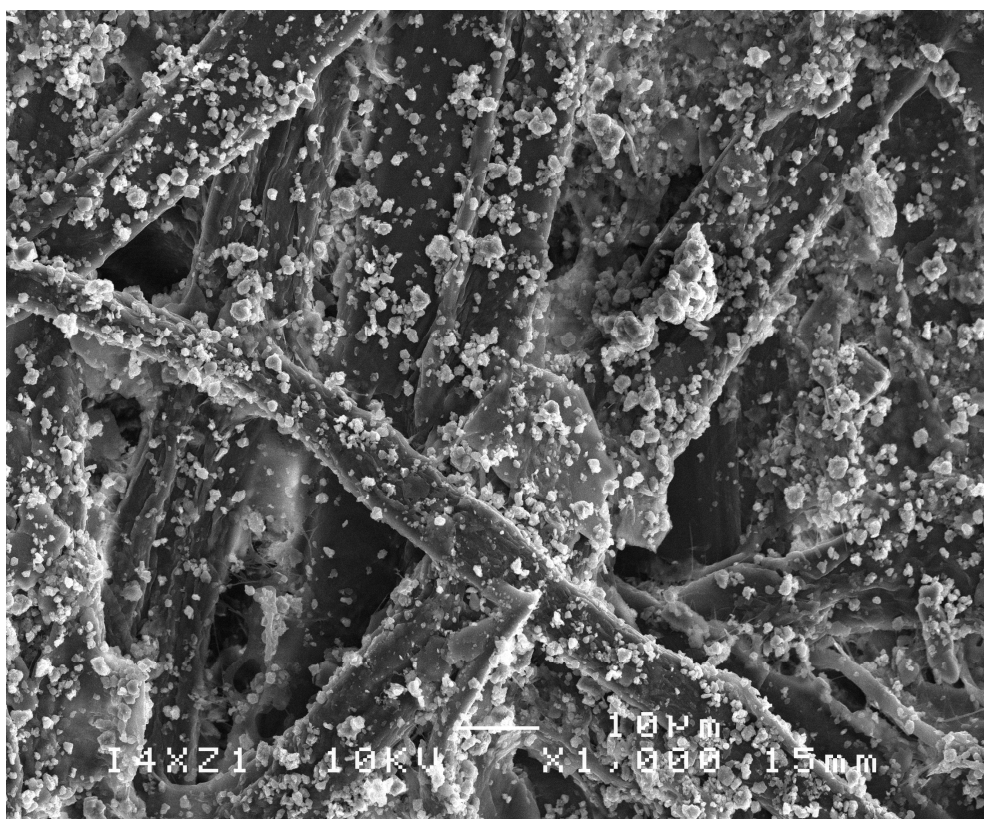


Figura 9: Grado de Polimerización

Las Figuras 10 y 11 son imágenes obtenidas a partir de los ensayos de microscopia electrónica de barrido (SEM) sobre las mismas muestras de papel que en el ensayo de grado de polimerización. Se encargaron al laboratorio de microscopia electrónica y microanálisis de materiales de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco en Vizcaya, España. En las imágenes pueden observarse las partículas microscópicas blancas de óxido de magnesio depositadas entre las fibras del papel tratado y su distribución homogénea.



Figuras 10 y 11: Microscopías electrónicas de barrido mostrando las partículas blancas de MgO entre las fibras del papel tras el tratamiento.

CONCLUSIONES

La hidrólisis ácida de la celulosa se presenta en el escenario de la conservación como uno de los problemas químicos degradativos más graves y extendidos. Esto es especialmente cierto en las colecciones históricas datadas entre los años 1840 y 1980. Su origen está en un proceso de industrialización que implicaba un cambio en las fuentes de obtención de celulosa y el posterior proceso de tratamiento hasta la elaboración del papel.

Dado que se trata de un fenómeno masivo y de origen industrial no puede ser abordado mediante las técnicas artesanales tradicionales de conservación. Se requieren procesos tecnológicos industriales que respetando la integridad de los libros y documentos sean capaces de eliminar la acidez del papel y de aportar una reserva alcalina protectora que alargue su vida útil. Todo ello sin efectos secundarios negativos para la obra tratada, los seres humanos y el medioambiente.

Bookkeeper es un proceso de desacidificación en masa que surge como consecuencia de esa demanda. Tras veintiuno años de trabajo y plantas de tratamiento en cuatro continentes, Bookkeeper ha demostrado ser el proceso más contrastado y seguro para los materiales, los seres humanos y el medioambiente. No daña los elementos sustentados ni los sustentantes y no es tóxico ni perjudicial para los seres humanos y el medioambiente.

Ha sido positivamente evaluado por numerosos estudios independientes internacionales.

Consigue muy buenos niveles de pH incluso en materiales muy ácidos, estando el ratio entre 7.5 y 9.5 y deja una reserva alcalina protectora entre las fibras del papel en torno al 1.5 % expresado como CaCO_3 que servirá de barrera protectora para el futuro.

El tratamiento consigue resultados muy homogéneos

No usa disolventes, por lo que no tiene restricciones de tintas, colores, encuadernaciones, cubiertas, colas y cualesquier otros elementos sustentantes o sustentados presentes en las obras a tratar.

No usa agua como parte de su fórmula, tampoco deshidrata el papel ni deja olores.

Ha desarrollado una logística de trabajo que permite tratar diferentes formatos de libros, documentos sueltos y otros materiales con el máximo cuidado y atención para cada caso.

Los ensayos de envejecimiento acelerado muestran que el proceso puede alargar la vida útil del papel en un ratio mínimo de entre tres y cinco veces. Pero si se interviene antes de que la hidrólisis ácida esté muy avanzada el ratio de extensión de la vida útil del papel se multiplica.

Además de como “tratamiento en masa”, Bookkeeper también se encuentra disponible para “tratamientos manuales”, muy útil tanto para laboratorios de restauración como para particulares.

BIBLIOGRAFÍA

Baty J.W., Maitland C.L., Minter W., Hubbe M.A., Jordan-Mowery S.K., “Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: a review”, *BioResources* (2010), 5(3),pp 1955-2023.

CONGRESS LIBRARY REPORT: *"An Evaluation of the Bookkeeper Mass Deacidification Process"* LC 1994 USA.

Havermans J.B.G.A.: *"Deacidification using the Bookkeeper process"*. TNO Institute of Industrial Technology. 1997 The Netherlands.

Kidder Lynn, Boone Terry, Russick Susan, *"Bookkeeper Spray for use in single item treatments"*. LC preservation department USA. 1998. Presented at the Annual Meeting of the American Institute for Conservation (AIC).

Liénardy Anne *"Evaluation of seven mass deacidification treatments"*. Royal Institute for Cultural Heritage. 1992 Belgium.

PAPERTREAT REPORT: *"PAPERTREAT Evaluation of mass deacidification processes"* It is an European project, multinational study. Europe 2008.

Pauk Sophia: *"The Bookkeeper Mass Deacidification-Some Effects on 20th Century Library Material"*. Koninklijke Bibliotheek, 1996 The Netherlands.

Rhys-Lewis Jonathan, Walker Alison, *"INFOSAVE Project Report. Saving our national written heritage from the threat acid deterioration"*. Resource: The Council for Museums, Archives and Libraries. London 2003.